PART2 酸化還元滴定

目標　・酸化還元滴定を理解し，終点での量的関係の式を作れるようになろう

Chapter1　酸化還元滴定

要点

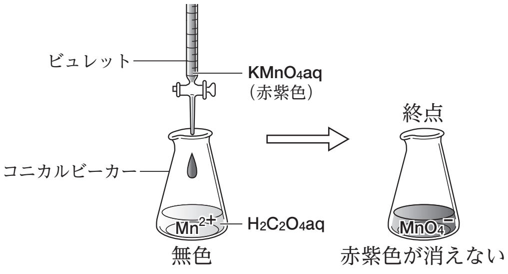
酸化還元滴定

酸化剤と還元剤の標準溶液を用いて，濃度のわからない還元剤や酸化剤の濃度を求める操作（実験に使用する器具は中和滴定と同じであるため，復習しておこう）

代表的な酸化還元滴定に硫酸酸性過マンガン酸カリウムを使用するものがある。
過マンガン酸カリウムは，**反応前**（MnO_4^-）**は赤紫色**，**反応後**（Mn^{2+}）**は無色**となり，色の変化で**終点**※を確認できる。

※酸化剤と還元剤が過不足なく反応する点。等量点ともいう。（中和滴定の中和点に相当）

例　硫酸酸性過マンガン酸カリウム $KMnO_4$ 水溶液とシュウ酸 $H_2C_2O_4$ 水溶液の酸化還元滴定



※注意：上図の滴定における終点は「滴下した $KMnO_4$ 水溶液の赤紫色が消えずに残る点」である（終点ではコニカルビーカーの $H_2C_2O_4$ が無くなっており，滴下した $KMnO_4$ は反応しないため）

まとめ

・シュウ酸水溶液に過マンガン酸カリウム水溶液を滴下する酸化還元滴定の終点は，
（　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　）点である。

Chapter2　終点での量的関係

要点

量的関係の式のつくり方

(1)　酸化還元反応式を与えられているとき

酸化剤と還元剤において「係数比＝物質量比」の式を作る

(2)　半反応式を与えられているとき

酸化剤が受け取った e^- の物質量＝還元剤が放出した e^- の物質量

終点での量的関係の式のつくり方を確認してみよう。

例　硫酸酸性過マンガン酸カリウム $KMnO_4$ 水溶液とシュウ酸 $H_2C_2O_4$ 水溶液の滴定を考えてみる

パターン 1　**酸化還元反応式を与えられたとき**

酸化剤と還元剤において「係数比＝物質量比」とする。

例　$2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 10CO_2 + 8H_2O + K_2SO_4$

→ $KMnO_4$（酸化剤）と $H_2C_2O_4$（還元剤）の物質量比は，係数より 2:5 である。

$KMnO_4$ の物質量：$H_2C_2O_4$ の物質量＝ 2：5

パターン 2　**半反応式を与えられているとき**

「酸化剤が受け取った e^- の物質量＝還元剤が放出した e^- の物質量」を式にする。

例　$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$　…(1)

$H_2C_2O_4 \rightarrow 2CO_2 + 2H^+ + 2e^-$　…(2)

・酸化剤（$KMnO_4$）が受け取った e^- の物質量

↳(1)式より $KMnO_4$ の物質量の 5 倍

・還元剤（$H_2C_2O_4$）が放出した e^- の物質量

↳(2)式より $H_2C_2O_4$ の物質量の 2 倍

以上より，次のような式となる。

$KMnO_4$ の物質量× 5 ＝ $H_2C_2O_4$ の物質量× 2

※硫酸酸性について

上記の例にもある「硫酸酸性」は,「希硫酸を加えて酸性にする」という意味。

希硫酸は酸化剤でも還元剤でもなく，ただの酸であるため，**酸化還元滴定における量的関係の式を作るときには一切関与しない**ことを，しっかりとおさえておこう。

※なぜ，酸性にする必要があるのか？

過マンガン酸カリウムは酸性のときに強い酸化剤としてはたらくため，通常酸性下で使用する。

※他の酸ではダメなのか？

硝酸や塩酸も強酸だが，これらを希硫酸の代わりに使用することはできない。なぜなら，酸化還元滴定に関与するため，正確な滴定をおこなうことができなくなるからである。

硝酸 → 酸化剤として還元剤（$H_2C_2O_4$）と反応

塩酸 → 還元剤として酸化剤（$KMnO_4$）と反応

まとめ

終点における量的関係の式

(1)　酸化還元反応式を与えられているとき

酸化剤と還元剤において「(　　　　　　　)比＝（　　　　　　　）比」

(2)　半反応式を与えられているとき

(　　　　　　　　　　　　　　　)の物質量

＝（　　　　　　　　　　　　　　　）の物質量

Chapter3　演習問題

問　5.00×10^{-2} mol/L のシュウ酸水溶液 10.0mL に，硫酸酸性下で過マンガン酸カリウム水溶液を滴下したところ，18.0mL 加えたところで終点となった。

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$H_2C_2O_4 \rightarrow 2CO_2 + 2H^+ + 2e^-$$

(1)　終点はどのように判断できるか。

(2)　過マンガン酸カリウム水溶液の濃度（mol/L）を求めよ。

< Note >

第 22 講 PART2 確認問題

問 酸化剤や還元剤の標準液を用いて，濃度の分からない還元剤や酸化剤の濃度を求める操作を酸化還元滴定という。代表的な酸化還元滴定としては硫酸酸性過マンガン酸カリウム $KMnO_4$ 水溶液とシュウ酸 $H_2C_2O_4$ 水溶液の滴定があげられる。過マンガン酸カリウムが反応前に（ ア ）の $MnO_4{}^-$ として存在する一方，反応後に（ イ ）の Mn^{2+} になることから，色の変化で終点を確認することができる。なお，過マンガン酸カリウムは酸性下で強い酸化剤としてはたらくため，液性を酸性にしておく必要があるが，これには<u>硝酸や塩酸は使用できず</u>，希硫酸を加えて酸性（硫酸酸性）にしておく必要がある。

(1) 文中の（ ア ）にあてはまる語句として最も適当なものを，次の①～④のうちから一つ選べ。

① 黄緑色　② 赤紫色　③ 青紫色　④ 無色

(2) 文中の（ イ ）にあてはまる語句として最も適当なものを，次の①～④のうちから一つ選べ。

① 黄緑色　② 赤紫色　③ 青紫色　④ 無色

(3) 文中の下線部について，過マンガン酸カリウム水溶液を酸性にするのに硝酸や塩酸は使用できないが，このうち硝酸が使用できない理由として最も適当なものを，次の①～④のうちから一つ選べ。

① 酸化剤として $H_2C_2O_4$ と反応し，正確な滴定をおこなうことができないため。

② 還元剤として $H_2C_2O_4$ と反応し，正確な滴定をおこなうことができないため。

③ 酸化剤として $KMnO_4$ と反応し，正確な滴定をおこなうことができないため。

④ 還元剤として $KMnO_4$ と反応し，正確な滴定をおこなうことができないため。

(4) ある濃度のシュウ酸水溶液20.0mLに，硫酸酸性下で4.00×10^{-2}mol/Lの過マンガン酸カリウム水溶液を滴下したところ，10.0mL加えたところで終点となった。このシュウ酸の濃度として最も適当なものを，次の①～④のうちから一つ選べ。

（反応式）

$2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 10CO_2 + 8H_2O + K_2SO_4$

① 8.00×10^{-3}mol/L　② 3.20×10^{-2}mol/L

③ 5.00×10^{-2}mol/L　④ 2.00×10^{-1}mol/L

第 22 講　酸化還元滴定

PART1　酸化還元反応式

問　$Cu + 4HNO_3 \rightarrow 2NO_2 + 2H_2O + Cu(NO_3)_2$

PART2　酸化還元滴定

問　(1)　滴下した $KMnO_4$ 水溶液の赤紫色が消えずに残る点

(2)　1.11×10^{-2} mol/L

第22講　PART2　確認問題　解答

問

(1)　②

解説：

MnO_4^-は赤紫色である。

(2)　④

解説：

Mn^{2+}は無色である。

(3)　①

解説：

硝酸は酸化剤として $H_2C_2O_4$（還元剤）と反応し，酸化還元滴定において正確な滴定をおこなうことができないため，過マンガン酸カリウム水溶液を酸性にするのに使用できない。

(4)　③

解説：

酸化剤と還元剤において「係数比＝物質量比」より，$KMnO_4$（酸化剤）と $H_2C_2O_4$（還元剤）の物質量比＝ 2：5 となる。$H_2C_2O_4$ のモル濃度を x mol/L とすると，

$$4.00 \times 10^{-2} \times \frac{10.0}{1000} : x \times \frac{20.0}{1000} = 2:5$$

$$x \times \frac{20.0}{1000} \times 2 = 4.00 \times 10^{-2} \times \frac{10.0}{1000} \times 5$$

$$x = 5.00 \times 10^{-2} \text{mol/L}$$